

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20051302238

UDC _____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

水合氧化铈吸附水中三价砷和五价砷的研究

The study of adsorption of arsenate and arsenite by hydrous
ceric oxide in aquatic conditions

甄 青

指导教师姓名: 欧阳通 教授

专 业 名 称: 环 境 工 程

论文提交日期: 2008 年 5 月

论文答辩时间: 2008 年 6 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人(签名):

2008 年 6 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密(), 在 年解密后适用本授权书。

2、不保密()

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名:

日期: 2008 年 月 日

导师签名:

日期: 2008 年 月 日

摘 要

本文从稀土材料的充分利用以及高效除砷吸附材料开发与应用的角度出发,系统的研究了稀土材料水合氧化铈对 As(III)和 As(V)的基本吸附性能和反应机理,确定了解吸的最佳条件,并初步探讨了再生吸附效果及动态柱状试验。

研究结果表明:水合氧化铈在较宽的 pH 值范围(4.0~9.0)内对 As(III)和 As(V)均表现出较强的吸附能力,其吸附容量都能达到 110 mg/g 以上。水合氧化铈吸附 As(III)的最佳 pH 值范围为中性偏碱,吸附 As(V)的最佳 pH 值范围为弱酸性。无论 As(III)还是 As(V),在开始阶段吸附速率非常快,随着时间的延长逐渐达到平衡。水合氧化铈对于 As(III)与 As(V)的吸附可以很好地用 Langmuir 方程式进行定量描述,其吸附接近于单分子层描述的化学吸附。水合氧化铈对 As(III)和 As(V)的吸附反应是自发进行的吸热过程,As(III)和 As(V)的反应标准吸附热分别为 22.02 kJ/mol 和 20.41 kJ/mol。温度对吸附的影响相对较小,在正常季节温度变化范围内能够稳定发挥其吸附特性。水合氧化铈粒径的改变对 As(III)和 As(V)的吸附效果影响不大,共存离子对水合氧化铈对 As(III)和 As(V)的吸附效果影响也很小。经过 TCLP 测试证明吸附后的吸附剂对环境不造成二次污染。水合氧化铈的最佳解吸条件为:解吸液选择 NaOH 溶液,解吸液浓度 2 mol/L,体积 50 mL。As(III)和 As(V)解吸速率都是相当明显的,在 1 h 解吸时间内就可实现砷的最大限度的解吸脱附。再生实验证明水合氧化铈吸附材料具有解吸后重复利用的可行性。通过柱状试验可知,对于 As(III)和 As(V)来说,穿透体积分别为 180 BV 和 140 BV。水合氧化铈材料中的表面活性羟基在 As(III)和 As(V)的吸附中起着重要的作用,其主要吸附反应机理趋向于以化学吸附为主。

关键词: 水合氧化铈; 砷; 吸附

Abstract

In view of taking full advantage of rare earth materials and development and utilization of high effective arsenic adsorption material, this research had studied the adsorption/desorption of arsenate and arsenite onto hydrous ceric oxide (HCO). And the adsorption mechanisms were also investigated.

It was found that the adsorption capacity of HCO absorbent was constant around a value of 110mg/L over a wide pH range(4.0~9.0). The arsenite was better adsorbed in slight basic medium while arsenate was favorably adsorbed in an acidic pH range. The kinetics of arsenic adsorption by HCO involved an initial fast adsorption process followed by a slower uptake process as time progresses. The adsorption data fit the Langmuir isotherm and its linearized form well. The thermodynamic data revealed that the adsorption was a spontaneous, endothermic and entropy increasing process. The standard enthalpy changes (ΔH^0) for arsenate and arsenite were 22.02 and 20.42kJ/mol, respectively. The adsorption capacity of arsenate and arsenite did not increase much along with the minishing particle diameter of HCO. And the effect of coexist ions in water were tiny to the adsorption capacity. The TCLP results showed that the spent material was suitable for discharge in landfill deposits. We chose NaOH solution to desorption the arsenic and the best qualification was 50mL 2mol/L of NaOH solution. Both the arsenate and arsenite had their maximum desorption capacity in one hour. Regeneration experiment of HCO powder indicated that the HCO adsorbent was feasible for using repeatedly. The breakthrough volumes for As(III) and As(V) are 180BV and 140BV. The FTIR analysis demonstrated that the characteristic adsorption made a very important effect during the adsorption of As(III) and As(V) by HCO, and the substitution of Ce-OH groups made a very important effect during the adsorption of As(III) and As(V) by HCO.

Keywords: hydrous ceric oxide, arsenice, adsorption

| | |
|--|----|
| 摘要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 第 1 章 文献综述 | 1 |
| 1.1 引言 | 1 |
| 1.2 水体中砷的主要来源及砷对人体的危害 | 2 |
| 1.2.1 砷的存在形式及其对人体的危害..... | 2 |
| 1.2.2 水体中砷的主要来源..... | 3 |
| 1.3 常用的去除饮用水源水中砷的方法 | 5 |
| 1.3.1 混凝沉淀法..... | 5 |
| 1.3.2 吸附法..... | 6 |
| 1.3.3 离子交换法..... | 8 |
| 1.3.4 膜分离法..... | 9 |
| 1.3.5 生物法..... | 10 |
| 1.3.6 其它方法..... | 11 |
| 1.4 稀土元素的性质及在水处理中的应用 | 12 |
| 1.4.1 稀土元素的性质..... | 12 |
| 1.4.2 稀土材料在水处理中的应用..... | 12 |
| 1.5 研究意义、目标、内容和技术路线 | 13 |
| 1.5.1 研究的意义..... | 13 |
| 1.5.2 研究目标..... | 14 |
| 1.5.3 研究内容..... | 15 |
| 1.5.4 技术路线..... | 15 |
| 参考文献 | 16 |
| 第 2 章 实验材料和方法 | 21 |
| 2.1 实验仪器与材料 | 21 |
| 2.1.1 主要仪器..... | 21 |
| 2.1.2 主要试剂..... | 21 |
| 2.1.3 实验材料..... | 22 |
| 2.1.4 含砷水配制..... | 22 |
| 2.2 实验方法 | 22 |
| 2.2.1 静态吸附实验 | 22 |
| 2.2.2 静态解吸实验 | 24 |
| 2.2.3 再生吸附剂吸附实验..... | 24 |
| 2.2.4 动态实验..... | 24 |
| 2.2.5 砷的测定方法 | 25 |
| 参考文献 | 26 |
| 第 3 章 水合氧化铈吸附水中 As (III) 和 As (V) 的性能研究..... | 27 |
| 3.1 结果与讨论 | 27 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1.1 pH 值对吸附效果的影响 | 27 |
| 3.1.2 吸附动力学研究 | 29 |
| 3.1.3 吸附热力学分析 | 33 |
| 3.1.4 吸附剂粒径对吸附效果的影响 | 38 |
| 3.1.5 共存离子对吸附效果的影响 | 39 |
| 3.1.6 TCLP 法测定吸附剂环境毒性 | 40 |
| 3.2 本章小节 | 41 |
| 参考文献 | 41 |
| 第 4 章 水合氧化铈对砷的解吸试验研究 | 44 |
| 4.1 水合氧化铈对砷的解吸试验研究 | 44 |
| 4.2 结果与讨论 | 44 |
| 4.2.1 实验材料的制取 | 44 |
| 4.2.2 解吸液种类的确定 | 44 |
| 4.2.3 解吸液浓度的确定 | 45 |
| 4.2.4 解吸液用量的确定 | 46 |
| 4.2.5 解吸动力学分析 | 47 |
| 4.2.6 解吸后水合氧化铈对 As (III) 和 As (V) 再次吸附性能测试 .. | 49 |
| 4.3 本章小结 | 51 |
| 参考文献 | 51 |
| 第 5 章 水合氧化铈吸附柱上砷的吸附与解吸 | 52 |
| 5.1 结果与讨论 | 52 |
| 5.1.1 动态吸附试验 | 52 |
| 5.1.2 吸附柱的计算 | 54 |
| 5.1.3 动态解吸试验 | 58 |
| 5.2 本章小节 | 59 |
| 参考文献 | 59 |
| 第 6 章 水合氧化铈表征分析及吸附机理研究 | 61 |
| 6.1 结果与讨论 | 61 |
| 6.1.1 水合氧化铈表征分析 | 61 |
| 6.1.2 水合氧化铈吸附砷的机理研究 | 63 |
| 6.2 本章小节 | 65 |
| 参考文献 | 65 |
| 第 7 章 结论与展望 | 67 |
| 7.1 结论 | 67 |
| 7.2 论文创新点 | 68 |
| 7.3 研究中存在的不足之处 | 69 |
| 7.3 展望 | 69 |
| 参考文献 | 70 |
| 论文发表 | 71 |
| 致谢 | 72 |

Contents

| | |
|--|-----------|
| Abstract..... | I |
| Abstract..... | II |
| 1 LITERATURE SUMMARIZE..... | 1 |
| 1.1 FORWORD | 1 |
| 1.2 MAIN SOURCE AND THE HARMS TO HUMAN OF ARSENIC IN WATER..... | 2 |
| 1.2.1 Existence form of arsenic and its harms to human | 2 |
| 1.2.2 Main source of arsenic in water | 3 |
| 1.3 COMMON MEASURES OF REMOVING ARSENIC IN WATER..... | 5 |
| 1.3.1 Method of coagulate deposition..... | 5 |
| 1.3.2 Method of adsorption..... | 6 |
| 1.3.3 Method of ion exchange..... | 8 |
| 1.3.4 Method of film separate..... | 9 |
| 1.3.5 Method of bilolgy | 10 |
| 1.3.6 Other methods..... | 11 |
| 1.4 CHARACTER OF LANTHANON AND THEIR APPLICATIONS IN WATER DISPOSAL | 12 |
| 1.4.1 Character of lanthanon..... | 12 |
| 1.4.2 Applications of lanthanon in water disposal | 12 |
| 1.5 SIGNIFICANCES,OBJETCIVES,CONTENTS AND TECHNIC ROUTE OF THE RESEARCH | 13 |
| 1.5.1 Significances of the research | 13 |
| 1.5.2 Objectives of the research..... | 14 |
| 1.5.3 Contents of the research..... | 15 |
| 1.5.4 Technic route of the research | 15 |
| REFERENCES..... | 16 |
| 2 MATERIALS AND METHODS | 20 |
| 2.1 APPARATUS AND METERIALS..... | 21 |
| 2.1.1 Main apparatus..... | 21 |
| 2.1.2 Main reagents..... | 21 |
| 2.1.3 Meterials..... | 22 |
| 2.1.4 Confect of arsenic water | 22 |
| 2.2 METHODS | 22 |
| 2.2.1 Batch adsorption experiment | 22 |
| 2.2.2 Batch desorption experiment | 24 |
| 2.2.3 Adsorption experiment of regeneration adsorbents..... | 24 |
| 2.2.4 Dynamic experiment..... | 24 |
| 2.2.5 Testing of arsenic | 25 |
| REFERENCES..... | 26 |
| 3 ADSORPTION CAPABILITY OF ARSENIC BY HCO | 27 |
| 3.1 RESULTS AND DISCUSSIONS..... | 27 |
| 3.1.1 Effects of different pHs to the adsorption | 27 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1.2 Adsorption kinetics | 29 |
| 3.1.3 Adsorption thermodynamic | 33 |
| 3.1.4 Effects of different adsorbent particle diameters to arsenic adsorption... .. | 38 |
| 3.1.5 Effects of coexist ions to arsenic adsorption | 39 |
| 3.1.6 Environment toxicity of adsorbent by TCLP testing | 40 |
| 3.2 CONCLUSIONS | 41 |
| REFERENCES | 41 |
| 4 DESORPTION EXPERIMENT OF ARSENIC BY HCO | 44 |
| 4.1 DESORPTION EXPERIMENT OF ARSENIC BY HCO | 44 |
| 4.2 RESULTS AND DISCUSSIONS | 44 |
| 4.2.1 Manufacture of experimental material | 44 |
| 4.2.2 Confirm the kind of the desorption liquid | 44 |
| 4.2.3 Confirm the concentration of the desorption liquid | 45 |
| 4.2.4 Confirm the volume of the desorption liquid | 46 |
| 4.2.5 Desorption kinetics | 47 |
| 4.2.6 Second adsorption capability testing to arsenic | 49 |
| 4.3 CONCLUSIONS | 51 |
| REFERENCES | 51 |
| 5 COLUMN EXPERIMENTS OF ADSORPTION/DESORPTION OF ARSENIC BY HCO | 52 |
| 5.1 RESULTS AND DISCUSSIONS | 52 |
| 5.1.1 Column experiment of adsorption | 54 |
| 5.1.2 Calculate of adsorption column | 58 |
| 5.1.3 Column experiment of desorption | 59 |
| 5.2 CONCLUSIONS | 59 |
| REFERENCES | 59 |
| 6 SURFACE ANALYSIS AND ADSORPTION MECHANISMS OF HCO ADSORBENT | 61 |
| 6.1 RESULTS AND DISCUSSIONS | 61 |
| 6.1.1 Surface analysis of HCO adsorbent | 61 |
| 6.1.2 Adsorption mechanisms | 63 |
| 6.2 CONCLUSIONS | 65 |
| REFERENCES | 65 |
| 7 CONCLUSIONS AND PROSPECTS | 67 |
| 7.1 CONCLUSIONS | 67 |
| 7.2 INNOVATIONS OF THE RESEARCH | 68 |
| 7.3 LIMITATIONS OF THE RESEARCH | 69 |
| 7.3 PROSPECTS | 69 |
| REFERENCES | 70 |
| PAPER PUBLISHED | 71 |
| ACKNOWLEDGMENTS | 72 |

图索引

| | |
|---|----|
| 图 1.1 As(V)/As(III)的 ϕ -pH 图..... | 2 |
| 图 1.2 论文技术路线图..... | 16 |
| 图 3.1 pH 值对 HCO 吸附量的影响 | 27 |
| 图 3.2 不同 pH 值下水合氧化铈表面电荷..... | 28 |
| 图 3.3 不同 pH 值下 As(III)在水溶液中的存在形态 | 28 |
| 图 3.4 不同 pH 值下 As(V)在水溶液中的存在形态 | 29 |
| 图 3.5 As(III)和 As(V)的吸附速率曲线..... | 30 |
| 图 3.6 动力学二级模型曲线..... | 32 |
| 图 3.7 As(III)和 As(V)的砷吸附量与时间二次方曲线..... | 33 |
| 图 3.8 不同温度下水合氧化铈 As(III)的等温吸附曲线..... | 35 |
| 图 3.9 不同温度下水合氧化铈 As(V)的等温吸附曲线..... | 35 |
| 图 3.10 温度对平衡吸附系数的影响..... | 36 |
| 图 4.1 不同解吸液的解吸效果对比..... | 45 |
| 图 4.2 解吸液浓度对解吸率的影响..... | 46 |
| 图 4.3 解吸液体积对解吸率的影响..... | 46 |
| 图 4.4 As(III)和 As(V)的解吸速率曲线..... | 47 |
| 图 4.5 动力学二级模型曲线..... | 49 |
| 图 5.1 动态吸附试验装置..... | 52 |
| 图 5.2 水合氧化铈对 As(III)和 As(V)的动态穿透曲线 | 53 |
| 图 5.3 固定床吸附曲线..... | 54 |
| 图 5.4 动态解吸试验装置..... | 58 |
| 图 5.5 水合氧化铈对 As(III)和 As(V)的动态解吸曲线 | 59 |
| 图 6.1 水合氧化铈吸附砷前后的 XRD 图 | 61 |
| 图 6.2 水合氧化铈吸附砷前后的 SEM 图 | 62 |
| 图 6.3 水合氧化铈吸附 As(III)和 As(V)前后的 FTIR..... | 63 |
| 图 6.4 金属氧化物表面层的横断面图 | 64 |

表索引

表 1.1 部分工业废水中的砷含量..... 4

表 2.1 SK2002 型原子荧光光度仪测定砷的实验条件..... 25

表 3.1 水合氧化铈对砷的吸附量随时间的变化..... 30

表 3.2 不同温度下水合氧化铈对 As(III)和 As(V)的等温吸附参数..... 34

表 3.3 热力学参数的推导..... 36

表 3.4 吸附剂粒径对吸附效果的影响..... 38

表 3.5 共存离子对砷去除率的影响..... 39

表 3.6 TCLP 测定结果..... 40

表 4.1 常用的离子解吸动力学方程及拟合优度..... 48

表 4.2 解吸后的吸附剂再次吸附容量..... 50

表 4.3 再生后粉末与原粉末吸附容量对比..... 50

表 5.1 不同吸附剂吸附砷的实验条件及穿透点..... 57

第 1 章 文献综述

1.1 引言

水是地球上分布最广的资源之一，也是人类和生物体赖以生存和发展必不可少的物质。但世界上可供人类利用的水资源很少，仅为地球水资源的 0.64%。砷(As)作为一种剧毒致死物和致癌物，其对环境的污染，特别是对水体环境的污染，越来越被人们所关注。根据联合国卫生署的报道，自 1990 年起，全世界总人口净增了六亿，而水资源却日益枯竭。水资源的枯竭大部分的原因直接来自水资源的污染，这引起全世界的高度关注。目前，全世界 43% 的人口其饮用水没有达到足够的卫生标准，而有 22% 的人口其饮用水的情况非常糟糕。随着人口的增加和用水量的增加，地表水的供应已满足不了需要，人们不得不转向地下，寻找地下水资源。然而地下水的过度开发，又引起一系列新的问题^[1]。

世界各地不断有关于饮用被砷污染的水而导致中毒的报道，主要发生在亚洲的印度、孟加拉国、越南、泰国、中国，南美的阿根廷、智利、巴西、墨西哥，欧洲的德国、西班牙、英国，以及北美的加拿大和美国。仅亚洲地区，受地下水砷污染影响的人口就超过 5000 万。孟加拉湾三角洲地区是世界上地下水砷污染最严重的区域，大约 3600 万的人口受到危害^[2]。我国地下水砷污染区域主要有台湾、新疆、陕西和内蒙古^[3]，全国大约有 563 万人口受到来自饮用水砷污染 ($> 0.05 \text{ mg/L}$) 带来的影响。此外，日本曾发生误食含砷污染奶粉，造成 12131 例砷中毒，130 人死亡的“森永奶粉事件”。

据报导，通过各种途径进入水圈的砷，全世界每年约 11 万吨。环境中砷的异常对人类健康的危害是包括我国在内的许多发展中国家长期以来存在的环境污染难题。国内外资料调查表明^[4]，长期饮用砷含量为 0.6 mg/L 水的人群中，砷中毒患病率高达 47.2%；长期饮用砷含量为 $0.3 \sim 0.6 \text{ mg/L}$ 水的人群中，砷中毒患病率达 28.3%；长期饮用砷含量为 $0.1 \sim 0.3 \text{ mg/L}$ 水的人群中，砷中毒患病率达 21.7%；长期饮用砷含量为 0.1 mg/L 以下水的人群中，砷中毒患病率达 15.9%；在慢性砷中毒患病中，癌变率高达 15%。由于砷污染导致的疾病在全球范围内的不断发生，世界卫生组织 (WHO) 在 1968 年颁布的环境污染报告中把砷污染排

在首位。随着人们对砷化合物的毒理性的不断认识,美国疾病控制中心(CDC)和国际癌症研究机构(IARC)都将其定为第一类致癌物质^[4]。因此,近年来国际上对砷的饮水卫生标准有日益严格规定的趋势。国际卫生组织(WHO)、日本、德国和美国分别于1992、1993、1996和2006年将砷的饮水卫生标准由原来的0.05 mg/L降到0.01 mg/L。美国EPA还计划在今后将这一标准定为0.002 mg/L^[5,6]。我国目前的相应规定标准为0.05 mg/L。按照WHO的水砷标准,中国砷中毒危害病区的暴露人口高达1500万以上;已确认患者超过数万人。因此,饮用水源头水除砷是防治地方性砷中毒的关键措施。随着我国经济体系已经加入了WTO组织,现行的各种质量管理标准都在逐步向国际标准靠拢,因此,可以预见我国不久的将来也必将根据国际上的严格标准对砷饮水卫生标准进行重新修订,这对水处理领域是一个严峻的技术挑战。除砷新技术的开发与应用必将成为今后水处理研究领域的重点内容之一。

1.2 水体中砷的主要来源及砷对人体的危害

1.2.1 砷的存在形式及其对人体的危害

砷(As)是一种灰色类金属元素,它的相对原子质量是74.9261,相对密度是5.727,其在自然界中的丰度排第20位。元素砷不溶于水,但是有多种含氧酸根形态的砷酸盐易溶于水,如亚砷酸钠、砷酸钠等。砷有-3价、+3价、+5价的化合物。无机砷在自然水体中的存在形式如图1.1所示。

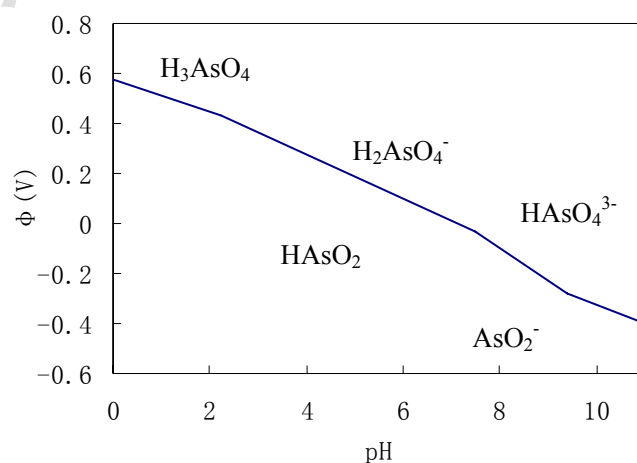


图 1.1 As(V)/As(III)的 ϕ -pH 图

砷作为对人体健康有害的物质,可以在体内器官蓄积,造成长期危害。砷可以侵犯不同性别、任何年龄组的身体器官,如呼吸系统、消化系统、心脑血管系统、神经系统等。

急性砷中毒多为工作失误工业砷源而造成。如轻度的砷化氢中毒,主要表现为恶心、呕吐、头痛、头晕、黄疸、肝脾肿大、尿毒症和心力衰竭等。重度砷中毒易造成生命危险。

慢性砷中毒多为环境污染和构成地壳的砷释放,如居民长期饮食含砷超标的水和食物,使微量砷在体内长期蓄积造成对机体的长期慢性损害,导致皮肤癌、黑脚病神经痛、血管损伤及坏疽,增加心脏病等疾病的发生^[7]。主要临床表现有皮肤颜色的改变,皮肤出现白斑后逐渐变黑、角化、肥厚成橡皮状,发生龟裂性溃疡,手足掌过度角化脱屑,关节肌肉疼痛,严重者可致癌和新生儿畸形。这些疾病一般表现为慢性发展,经过多年后才发作^[8]。中国台湾西南沿海地区自流井水中含砷量 0.24~0.96mg/L,该地居民皮肤癌发病率为 10.59 %,黑脚病的发病率为 8.9 %,皮肤色素沉着病发病率为 183.5 %^[9]。Tseng^[10]最早发现台湾地区皮肤癌与砷呈剂量—效应关系。Tseng 的报道以及 Cebrian 等^[11]关于饮用高砷水致癌和 Kono 等^[12]关于医药用砷致癌的报道最终促成美国环境保护署 (USEPA) 以皮肤病变为终极特征将无机砷列入人类致癌物。

1.2.2 水体中砷的主要来源

水体环境中的砷污染的来源有:(1)自然因素来源:含砷矿物和岩石的风化、火山喷发、地质活动、地热水(温泉)上溢等;(2)人为因素来源:含砷矿物的开采和冶炼,深层地下水的抽取等。这些因素都可能对地下水及地表饮用水源造成很大程度的污染。

砷比较广泛应用于工农业生产,因此人为因素造成的水体砷污染主要是人们通过工业、农业等生产活动过程而引起的。砷通常以硫化物形式夹杂在铜、铅、锡、镍、钴、锌、金等矿石中,当人类在对这些矿石进行开采和提炼时,砷便随着尾渣、废水和废气进入环境。资料表明^[13],我国湖南某雄黄矿排水中含砷高达 150 ~ 400 ppm。这些废水进入地表,会造成河流或者土坡的污染。另外,大量堆集的含砷废矿渣也造成水土环境的污染。根据估算,全世界每年由于硫化矿

的锻烧而释放进入大气圈的砷高达 6.0×10^{10} 克。我国湖北某有色金属冶炼厂通过各种炉窑、烟道排放的砷高达 226 吨/年，通过废水排放的砷为 2.47 吨/年。污染区内随降尘到达地面的砷高达 $0.065 \text{ 克/米}^2 \cdot \text{月}$ 。土壤中砷浓度高达 66.38 ppm，该地区土壤背景值仅为 12.5 ppm。冶金工业以外，半导体工业，含砷物质作为原料的颜料、制药、化工以及硫酸生产工业^[14]等生产废水中也将大量的砷排放到环境中，已报道的各种工业废水中的砷含量如表 1.1^[15]。此外，农业生产过程中使用的含砷肥料和农药，也会向环境中释放大量的砷。大量砷化物通过化学过程和生物转化以不同形态存在于水、底泥、土壤、植物、海洋生物和人体内，并且在各砷化物之间形成循环。不同形态的砷，理化性质不同，毒性各异^[16~18]。

表 1.1 部分工业废水中的砷含量

Table 1.1 Reported Content of arsenic in industry waste water

| 来源 | 砷浓度 (mg/L) | | 来源 | 砷浓度 (mg/L) | |
|---------|------------|-----------|----------|------------|-------|
| | 总砷 | 可溶性砷 | | 总砷 | 可溶性砷 |
| 杀虫剂制造 | 362 | — | 氨生产 | 430 | — |
| 金矿提取 | 910 | 10.1 | 木制品加工 | — | 13~50 |
| | 1012 | 132 | 木材加工 | 0~14 | — |
| 矿山酸性排水 | — | 6.0~22.0 | 地热水 | 0.03~3.0 | — |
| | 2.3 | — | 地热电厂冷凝水 | 11 | — |
| 硫酸生产 | 200~500 | — | 燃煤电厂飞灰池水 | 0.001~1.0 | — |
| 锌矿提取 | — | 0.1~0.68 | 蒸汽发电厂清洗水 | 0.0~310 | — |
| 钢矿-矿渣成粒 | — | 0.05~5.70 | 洗煤沥滤液 | — | 0.76 |
| 酸沥滤 | — | 0.15~19.0 | 石油炼制 | 0.0~0.48 | — |
| 酸沥滤 | 230 | — | 油漆、油墨 | 0.0~0.80 | — |

| 制造 | | | | | |
|-------|-----|-----------|-------|----------|---|
| 三氧化砷生 | 310 | — | 洗衣房废水 | 0.0~1.60 | — |
| 产厂 | | | | | |
| 电解钢精炼 | — | 0.001~51 | 瓷器上釉 | 0.0~2.80 | — |
| 硼酸生产 | — | 0.04~0.92 | | | |

1.3 常用的去除饮用水源水中砷的方法

无机砷主要是以亚砷酸离子 (AsO_2^-) 和砷酸离子 (AsO_4^{3-}) 的形式存在于水中。在溶解氧存在的情况下,亚砷酸盐最终氧化成毒性较低的砷酸盐。这种阴离子的氧化态对一些处理工艺的除砷效率有明显影响。现有的饮用水源水除砷方法很多,主要包括混凝沉淀法,吸附法,离子交换法,萃取法,反渗透法,生物法等。

1.3.1 混凝沉淀法

混凝沉淀方法是比较传统的除砷方法,该法主要利用混凝剂(具有大的活性表面积)的强大的吸附作用吸附砷,然后过滤或用滤膜除去水中的砷。混凝剂可分为无机和有机两类;最常见和运用最广泛的无机混凝剂是铁盐(Fe(OH)_2 、 Fe(OH)_3 、 FeCl_3 、 FeSO_4 等)和铝盐(如 Al(OH)_3 、 AlCl_3 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等)。

常用的铁盐混凝法即利用 FeCl_3 在水溶液中易水解成 Fe(OH)_3 的性质,进行混凝吸附五价砷的方法。该方法一般采用搅拌、高铁盐氧化等将三价砷氧化成五价砷,从而达到除砷目的。然而普通的高铁盐的氧化能力较弱,所以将三价砷氧化成五价砷的过程较慢,因而其除砷效率较低。为了提高其除砷效率,研究者进行了许多实验研究,基于铁盐本身特性,对其进行改性而制成新型的材料,从而提高其处理效果。

在混凝沉淀法中,同时大量的实验结果表明铁盐对砷的去除效率明显高于铝盐。铁盐是最经济有效、最常用的沉淀剂。Shen^[19]用静态法比较了 20 mg/L 的硫酸铝、石灰、硫酸亚铁和三氯化铁在 pH 为 6.8 时的除砷能力(源水含砷 1.0 mg/L),其除砷率分别为 32%、20%、24%和 82%;如将三价砷用氯氧化成五价砷,50 mg/L

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库